

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

1131-2/48

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。-

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月31日
Date of Application:

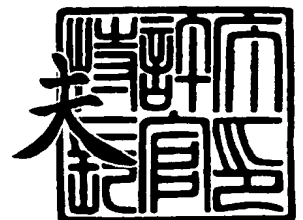
出願番号 特願2003-373671
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-373671]

出願人 東北リコー株式会社
Applicant(s):

2003年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 53325
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 11/02
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂 3 番地の 1 東北リコー株式会社内
 【氏名】 今野 由佳子
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂 3 番地の 1 東北リコー株式会社内
 【氏名】 浅田 啓介
【特許出願人】
 【識別番号】 000221937
 【氏名又は名称】 東北リコー株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100074505
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 池浦 敏明
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 25183
 【出願日】 平成15年 1月31日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009036
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9900351

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

油相 1 0 ～ 9 0 重量%および水相 9 0 ～ 1 0 重量%によって構成される孔版印刷用 W / O 型エマルションインキであって、前記油相中にエステル化植物油を含有することを特徴とする孔版印刷用 W / O 型エマルションインキ。

【請求項 2】

前記エステル化植物油として、廃食油を再生しエステル化して得られるエステル化植物油を含有することを特徴とする請求項 1 記載の孔版印刷用 W / O 型エマルションインキ。

【請求項 3】

前記エステル化植物油として、大豆メチルエステルを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の孔版印刷用 W / O 型エマルションインキ。

【請求項 4】

前記エステル化植物油として、大豆ブチルエステルを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の孔版印刷用 W / O 型エマルションインキ。

【請求項 5】

前記エステル化植物油として、トール油ブチルエステルを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の孔版印刷用 W / O 型エマルションインキ。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 孔版印刷用W／Oエマルションインキ****【技術分野】****【0001】**

本発明は、孔版印刷用インキに関し、詳しくは、エステル化植物油を含有し、環境に配慮され安全で安定である孔版印刷用W／O型エマルションインキに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

孔版印刷方法は周知のように、孔版印刷原紙を用い、この原紙の穿孔部を通して原紙の一方の側より他方の側へインキを移動させることにより、紙などの被印刷物面に印刷を行なうものである。従来より用いられているインキは、揮発性溶剤、不揮発性溶剤、樹脂、着色剤、界面活性剤、水、凍結防止剤、電解質、防腐剤より構成された油中水型（W／O型）のエマルションインキである。

【0003】

近年、環境に左右されず安全性及び安定性を有し、良好な印刷物（高い画像濃度を有し、裏移りが少ない等の印刷物）を得ることができる孔版印刷用インキとして、植物油を含有したインキが使用されてきている。たとえば、（１）特開平10-245516号公報（特許文献1）では、ヨウ素価100以下でかつ凝固点が0℃以下の植物油を用いた孔版印刷用W／O型エマルションインキが提案されている。（２）特開平10-259341号公報（特許文献2）では、脂肪酸とグリセリンまたはアルコールからなる動植物油系エステルまたはその誘導体を用いた孔版印刷用W／O型エマルションインキが提案されている。また、（３）特開2002-220560号公報（特許文献3）では、ヨウ素価110～150の植物油を用いた孔版印刷用W／O型エマルションインキが提案されている。

【0004】

しかし、前記（１）はインキの固化を回避するためにヨウ素価100以下の不乾性油を用いるようにしているが、一方で、長期放置後、インキ中の水分が、蒸発してインキの粘度低下を引き起し、インキが過剰転移して裏移りが発生することが懸念される。

【0005】

また、前記（２）は融点20～55℃の油脂を含有するインキであることから、低温でのインキ保存後印刷することで、良好な印刷物が得られないおそれがある。

【0006】

また、前記（３）は長期放置後の目詰まりや印刷用紙の裏移りが生じないように、ヨウ素価110～150の植物油を酸化防止剤とともに用いるようにしているが、ここで用いられる酸化防止剤はジブチルヒドロキシトルエン、没食子酸プロピル、ブチルヒドロキシアニソール等である。これら酸化防止剤は酸化を防止し安定性に優れることが一般的に知られているが、安全性に欠けるという問題がある。このため、これら従来のもものよりさらに安全性に優れた酸化防止剤が望まれているが、安全性と安定性の両立が難しいのが現況である。

【0007】

【特許文献1】 特開平10-245516号公報

【特許文献2】 特開平10-259341号公報

【特許文献3】 特開2002-220560号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

本発明はこれらの問題点を解決する為になされたものであり、その課題とするところは、良好な印刷物が得られるとともに、環境対策として植物油を含有しても安定で安全性に優れた孔版印刷用W／Oエマルションインキを提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明はこの課題を解決する為になされたものであり、請求項 1 記載の発明は、油相 10～90 重量%および水相 90～10 重量%によって構成され、前記油相中にエステル化植物油が含有されていることを特徴とする孔版印刷用 W/O 型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、エステル化された植物油を使用することで、エステル化されていない植物油に比べ酸化しづらく、このため安定で目詰まりを起こさず機上放置安定性に優れた孔版印刷用 W/O 型エマルションインキを得ることが可能となった。また、酸化防止剤を使用する必要がないため、より安全性に優れたインキを得ることが可能となった。

【0010】

また、請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載のエステル化植物油として、廃食油を再生しエステル化して得られるエステル化植物油を用いることを特徴とする孔版印刷用 W/O 型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、再生処理した廃食油をエステル化したオイルを使用することで資源の再利用の点からもより一層環境対策がなされた孔版印刷用 W/O 型エマルションインキを得ることが可能となった。従来、飲食物の調理に使用され残された油（廃食油）は再生処理することで、飼料の製造に用いたり、燃料としたり、加工して石鹸としたりして再利用されているが、廃食油は年々増加しており、処理しきれないのが実情である。本発明によれば、廃食油を再生処理してインキ製造に使用することで、年々増加している廃食油の再利用が可能となった。

【0011】

また、請求項 3 記載の発明は、請求項 1 あるいは 2 のいずれかに記載のエステル化植物油として、大豆メチルエステルを用いることを特徴とする孔版印刷用 W/O 型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、メチルエステル化した大豆油を含有することで、定かではないが大豆油白絞油に比べて分子間での酸化重合が起こりづらくなるため、機上放置安定性に優れた孔版印刷用 W/O 型エマルションインキを得ることが可能となったと思われる。さらに全体の 6 重量%以上が大豆油であるとする、米国大豆協会の大豆油インキとしての認定を満たすので好ましい。

【0012】

また、請求項 4 記載の発明は、請求項 1 あるいは 2 のいずれかに記載のエステル化植物油として、大豆ブチルエステルを用いることを特徴とする孔版印刷用 W/O 型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、ブチルエステル化した大豆油を含有することで、定かではないが大豆メチルエステルと同様に大豆油白絞油に比べて分子間での酸化重合が起こりづらくなるため、機上放置安定性に優れた孔版印刷用 W/O 型エマルションインキを得ることが可能となったと思われる。さらにインキ全体の 6 重量%以上が大豆油であるとする、米国大豆協会の大豆油インキとしての認定を満たすので好ましい。

【0013】

また、請求項 5 記載の発明は、請求項 1 あるいは 2 記載のエステル化植物油として、トール油ブチルエステルを含有することを特徴とする孔版印刷用 W/O 型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、ブチルエステル化したトール油を含有することで、大豆ブチルエステルと同様にトール油に比べて酸化重合が起こりづらくなることから、機上放置安定性に優れた孔版印刷用 W/O 型エマルションインキを得ることが可能となった。トール油ブチルエステルは揮発性が低い為、インキ中の植物油に由来する成分を増やすことができる。

【発明の効果】

【0014】

請求項 1 から 5 記載の孔版印刷用 W/O エマルションインキは、エステル化植物油を

有したことで安定で印刷機ドラム上での開放放置安定性に優れ、また廃食油を再生処理しエステル化した植物油を使用できることで資源の再利用の点からも環境対策がなされ、さらに安全性に優れた孔版印刷用W/O型エマルジョンインキである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の孔版印刷用W/Oエマルジョンインキは、油相10～90重量%と水相90～10重量%からなる油中水型エマルジョンであり、前記エマルジョンの油相は、油成分、顔料分散剤、顔料、体質顔料、樹脂、乳化剤等により構成され、水相は、水、電解質、防黴剤、水蒸発防止剤、水溶性高分子、水中油型樹脂エマルジョンなどから構成される。これらの構成成分には、エマルジョンの形成を阻害しない公知のものが使用される。

【0016】

本発明におけるエステル化植物油としては、大豆油、トール油、菜種油、トウモロコシ油、米油、綿実油、ごま油、ひまわり油、サフラワー油、オリーブ油、パーム油、ヤシ油、あまに油、パーム核油、桐油等をエステル化したものであるが、これに限定されるものではない。あるいは、これらの植物油が使用された後、廃食油として回収し再生した植物油をエステル化したものが挙げられる。廃食油としては、飲食店や学校給食、総菜店などで天ぷら等の製造に使用した植物油を回収したものが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、使用後の植物油で再生可能なものであれば適用可能である。エステルとしてはメチルエステル・エチルエステル・ブチルエステル等が挙げられ、これらは単独でも、複数組み合わせても良い。

【0017】

なお、本発明におけるエステル化植物油のエステル価は80～260、融点は20℃未満、ヨウ素価は130以下くらいが適当である。

融点が20℃未満のものであることから、低温でのインキ保存後印刷に供しても良好な印刷物が得られる。また、ヨウ素価が130を超えるとインキは乾燥しやすくなってしまいう傾向がある。

これらエステル化植物油のインキへの添加量は5～20重量%とするのが良い。既述のとおり、特に植物油が大豆油由来のものであって、インキ全体の6重量%以上が大豆油であるとすると、米国大豆協会の大豆油インキとしての認定を満たすので好ましい。

【0018】

また、前記エステル化植物油以外に、必要に応じて、公知の鉱物油、石油系溶剤、流動パラフィン、スピンドル油等を併用して良い。

【0019】

ここで、パラフィン系オイルとしては、モービル石油社のガーゴイルアーキティックシリーズ、新日本石油社の日石スパーオイルシリーズ、出光興産社のダイアナプロセスオイル、ダイアナフレッシュシリーズ等があげられる。

【0020】

ナフテン系オイルとしては、環分析によるナフテン成分の炭素含有量(C_N)が30%以上、かつ芳香族成分の炭素の含有量(C_A)が20%以下かつパラフィン成分の炭素含有量(C_P)が55%以下である鉱物油モービル石油社のガーゴイルアーキティックオイル155および300ID、ガーゴイルアーキティックオイルライト及びガーゴイルアーキティックオイルCヘビー、出光興産社のダイアナプロセスオイル、ダイアナフレッシュシリーズ、日本サン石油社のサンセンオイルシリーズ等が挙げられる。

【0021】

安全性の高い石油系溶剤としてはエクソン化学社のアイソパーシリーズ及びエクソール、日本石油社のAFソルベントシリーズ等があげられる。

【0022】

これらの油成分は安定性を考慮した場合、3環以上の縮合芳香族環を含む芳香族炭化水素である多環芳香族成分が3質量%未満のものを使用する事が望ましい。

【0023】

さらに、変異原性指数MIが1.0未満、アロマ分(%C_A)が20~55%、アニリン点が100℃以下であって、かつオイル全重量基準でベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[j]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ジベンゾ[a, j]アクリジン等の多環芳香族の含有量がそれぞれ個々に10重量ppm以下であり、含有量の合計量が50重量ppm以下である、安全性の高いアロマー系オイル(特開平11-80640号公報)も必要であれば使用しても良い。

【0024】

これらのオイルは単独でも複数混合して添加しても良い。

【0025】

本発明で用いられる着色剤は各種色調の公知の顔料、分散染料等が用いることができ、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等のカーボンブラック類、アルミニウム粉、ブロンズ粉などの金属粉、弁柄、黄鉛、群青、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料などのアゾ系顔料、無金属フタロシアニン顔料や銅フタロシアニン顔料などのフタロシアニン系顔料、アントラキノ系、キナクリドン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、スレン系、ペリレン系、ペリノン系、チオインジゴ系、キノフタロン系、金属錯体などの縮合多環系顔料、酸性または塩基性染料のレーキ等の有機顔料、ジアゾ染料、アントラキノ系染料等の油溶性染料、蛍光顔料：等が挙げられる。

【0026】

蛍光顔料としては、合成樹脂を塊状重合する際または重合した後に、様々な色相を発色する蛍光染料を溶解または染着し、得られた着色塊状樹脂を粉碎して微細化した、所謂、合成樹脂固溶体タイプのもので、染料を担持する合成樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、スルホンアミド樹脂、アルキド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等を染料に担持する蛍光顔料等が上げられる。

【0027】

カーボンブラックに関しては油相に添加する場合にはpH5未満の酸性のカーボンブラックを使用することが望ましい。代表的なカーボンブラックとしてはMA-100、MA-7、MA-77、MA-11、#40、#44(三菱化学社製)Raven1100、Raven1080、Raven1255、Raven760、Raven410(コロンビヤンカーボン社製)などが挙げられる。

【0028】

これらの着色剤は、単独でも2種以上混合して添加しても良い。

油相に分散された不溶性着色剤の平均粒径は10~0.1 μ m、好ましくは1~0.1 μ mであることが望ましい。その使用量は必要量に応じて添加することが可能であるが、通常2~15重量%である。また着色剤は通常、油相に分散あるいは添加されるが、水相又は油相、水相の両相に添加しても良い。

【0029】

本発明で用いられる乳化剤は、油中水型のエマルションを形成する目的で使用され、好ましくは非イオン系界面活性剤であり、たとえば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、(ポリ)グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、硬化ヒマシ油及び高級アルコール等があげられる。これらは、単独あるいはこれらのHLBの異なるものを2種類以上あわせて安定性の高いエマルションを調整する。

添加量はインキ重量の1~8重量%、好ましくは2~5.5重量%とすればよい。

【0030】

油相に添加される樹脂は、顔料の分散状態を保つ目的で使用され、例えば、ロジン；重合ロジン、水素化ロジン、ロジンエステル、ロジンポリエステル樹脂、水素化ロジンエステル等のロジン系樹脂；ロジン変性アルキド樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂；ロジン変性フェノール樹脂、等のロジン変性樹脂；マレイン酸樹脂；フェノール樹脂；石油樹脂；環化ゴムなどのゴム誘導体樹脂；テルペン樹脂；アルキド樹脂；重合ひまし油；等を1種または2種以上を混合して添加して良い。これら樹脂のうちでは、アルキド樹脂の使用が特に有利である。

【0031】

アルキド樹脂は油脂と多塩基酸と多価アルコールから構成されるが、油脂としてはヤシ油、パーム油、オリーブ油、ひまし油、米糠油、綿実油等のヨウ素が80以下の不乾性油あるいは半乾性油およびこれらの脂肪酸が挙げられるが、大豆油、アマニ油、キリ油等の乾性油もアルキド樹脂のヨウ素価が80以下の範疇では一部使用しても良い。

【0032】

多塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸等の飽和多塩基酸、およびマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和多塩基酸があげられる。

【0033】

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、マンニット、ソルビット等があげられる。

【0034】

アルキド樹脂の油長は油脂中の脂肪酸がトリグリセライドで存在したときの樹脂中の重量%で示される。アルキド樹脂は分散安定性、および皮膜形成による版銅スクリーンの目詰まり等の問題から、油長60～90、ヨウ素価80以下であることが好ましい。アルキド樹脂の重量平均分子量は好ましくは3万未満、より好ましくは1万以下のものが好ましい。

【0035】

油相中に樹脂を添加する場合の樹脂使用量は、インキのコストおよび印刷適正から油相の2～50重量%、より好ましくは5～20重量%である。樹脂の重量平均分子量が低い場合及び添加量が少ない場合には定着性への効果が小さいこと、また重量平均分子量が高すぎたり、樹脂の添加量が多い場合にはインキの塑性粘度が高くなり、ドラム後端からインキが漏れるなどの印刷適性の問題が生じる。

【0036】

油相に使用する着色剤の分散剤としては、エマルションの形成を阻害しない物が使用でき、前記の乳化剤用非イオン性界面活性剤及び水溶性高分子も使用することができる。この他、着色剤分散剤としてはアルキルアミン系高分子化合物、アルミニウムキレート系化合物、スチレンー無水マレイン酸系共重合高分子化合物、ポリカルボン酸エステル型高分子化合物、脂肪族系多価カルボン酸、高分子ポリエステルのアミン塩類、エステル型アニオン界面活性剤、高分子量ポリカルボン酸の長鎖アミン塩類、長鎖ポリアミノアミドと高分子酸ポリエステルの塩、ポリアミド系化合物、燐酸エステル系界面活性剤、アルキルスルホカルボン酸塩類、 α -オレフィンスルホン酸塩類、ジオクチルスルホコハク酸塩類、ポリエチレンイミン、アルキロールアミン塩、及びアルキド樹脂などの不溶性着色剤分散能を有する樹脂などもあげられる。この他にもインキの保存安定性を阻害しない範囲であればイオン性界面活性剤、両性界面活性剤なども挙げられる。

【0037】

これらの着色剤分散剤は単独または2種類以上混合して添加すればよい。この場合、高分子及び樹脂の着色剤分散剤は着色剤の40重量%以下、好ましくは2～35重量%とされる。また、高分子及び樹脂以外の着色剤分散剤の添加量は着色剤の40重量%以下、好

ましくは2～35重量%とすればよい。

【0038】

なお、アルキド樹脂は高分子量の樹脂を添加するときには不溶性着色剤の分散安定性に特に効果があるが、アルキド樹脂を単独または他の分散剤と併用して使用する場合は樹脂の添加量は、不溶性着色剤1重量部に対して0.05重量部以上であることが好ましい。

【0039】

ゲル化剤は、油相に含まれる樹脂をゲル化してインキの保存安定性、定着性、流動性を向上させる役割をもつ。本発明のインキに添加されるゲル化剤としては油相中の樹脂と配位結合する化合物が好ましい。

このような化合物を例示すると、Li、Na、K、Al、Ca、Co、Fe、Mn、Mg、Pb、Zn、Zr等の金属を含む有機酸塩、有機キレート化合物、金属石鹸オリゴマー等であり、具体的にはオクチル酸アルミニウム等のオクチル酸金属塩、ナフテン酸マンガンのナフテン酸金属塩、ステアリン酸亜鉛等のステアリン酸塩、アルミニウムジイソプロポキシドモノエチルアセトアセテート等の有機キレート化合物等が挙げられる。

これらのゲル化剤は、1種または2種類以上を油相に添加すれば良く、その添加量は油相中の樹脂の15重量%以下、好ましくは5～10重量%である。

【0040】

本発明の孔版印刷用エマルションインキは、酸化防止剤を使用しなくとも安定であるが、より安定性を重視する場合は酸化防止剤を併用しても良い。油相に添加される酸化防止剤は、ジブチルヒドロキシトルエン、没食子酸プロピル、ブチルヒドロキシアニソール等が挙げられる。また、その添加量はインキ中の油の2重量%以下、好ましくは0.1～10重量%である。なお酸化防止剤は単独でも2種類以上を混合して使っても良い。

【0041】

また、インキ中には滲み防止、あるいは粘度調整のために体質顔料も添加できる。

インキ中に添加される体質顔料としては白土、シリカ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナホワイト、ケイソウ土、カオリン、マイカ、水酸化アルミニウム等の無機微粒子およびポリアクリル酸エステル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、等の有機微粒子またはこれらの共重合体からなる微粒子が挙げられる。

これら体質顔料は油相、水相また両相に添加しても良く、添加量はインキに対して0.1～50重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。

【0042】

水相に添加される電解質は、エマルションの保存安定性を高めるために添加されるものである。従って、電解質により影響を受ける材料が水相に存在しない場合に使用するのが望ましい。その添加量は水相の0.1～2重量%、好ましくは0.5～1.5重量%である。

【0043】

電解質はクエン酸イオン、酒石酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等の陰イオンあるいはアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンなどを含む電解質であることが好ましい。従って添加される電解質としては、硫酸マグネシウム以外に、硫酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、等が好ましい。これらの電解質は単独でも2種類以上混合して添加しても良い。

【0044】

エマルションインキの水相には保湿や増粘及び不溶性着色剤、体質顔料の分散および固着のために水溶性高分子やO/W型樹脂エマルションを添加しても良い。

【0045】

水溶性高分子としては具体的には下記の天然または合成高分子が添加される。例えば、デンプン、マンナン、アルギン酸ソーダ、ガラクトン、トラガントガム、アラビアガム、プルラン、デキストラン、キサンタンガム、ニカワ、ゼラチン、コラーゲン、カゼイン等

の天然高分子；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシメチルデンプン、カルボキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプン等の半合成高分子；アクリル酸樹脂およびポリアクリル酸ナトリウムなどの中和物、ポリビニルイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリN-アクリロイルピロリジンやポリN-イソプロピルアクリルアミドなどのポリN-アルキル置換アクリルアミド、ポリエチレンオキサライド、ポリビニルメチルエーテル、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、及び、これらをアルキル基で部分的に疎水した高分子、またアクリルアミド系ポリマー、およびアクリル系のポリマーに関しては置換基を部分的にアルキル基で疎水化した共重合タイプのポリマーでも良い。またポリエチレンとポリプロピレンまたはポリブチレンのブロックコポリマーを用いることができる。

これらの水溶性高分子は単独でも2種類以上混合しても良く、インキに含まれる水の25重量%以下、好ましくは0.5～15重量%が添加される。

【0046】

O/W型樹脂エマルジョンとしては合成高分子でも天然高分子でもよい。合成高分子としては、ポリ酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニリデン-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ウレタン等が挙げられる。また、天然高分子としては油相に添加できる高分子等が挙げられる。

【0047】

これら高分子は油中水型エマルジョンインキの安定性を阻害しない範囲であれば2種類以上を併用してもよく、また分散方法も分散剤、保護コロイド、界面活性剤を添加してもよく、またソープフリー乳化重合によって合成した物でも良い。

これらのO/W樹脂エマルジョンの最低造膜温度は40℃以下であることが望ましい。

【0048】

水相に添加される防腐・防かび剤は、エマルジョン内で細菌やかびが繁殖するのを防ぐために添加され、エマルジョンを長期保存する場合は防腐防かび剤を添加するのが望ましい。その添加量は、インキ中に含まれる水の3重量%以下、好ましくは0.1～12重量%とするのが良い。

防腐・防かび剤としてはサリチル酸、フェノール類、p-オキシ安息香酸メチル、p-オキシ安息香酸エチル等の芳香族ヒドロキシ化合物およびその塩素化合物のほか、ソルビン酸やデヒドロ酢酸等が使用され、これらは単独でも2種類以上混合して使っても良い。

【0049】

水の蒸発防止剤と凍結防止剤は兼用可能であり、これらの目的で添加される薬品はエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブイタノール、イソブタノール等の低級飽和一価アルコール；グリセリンやソルビトール等の多価アルコール；等である。

これらの薬品は1種または2種以上を添加すれば良く、その添加量はインキ中の水重量の15重量%以下、好ましくは4～12重量%である。

【0050】

水相に添加されるpH調整剤は、トリエタノールアミン、酢酸ナトリウム、トリアミルアミン等であり、必要に応じて、これらのpH調整剤を添加して水相のpHを6～8に保つことができる。水相のpHが前記範囲からはずれると、増粘剤用水溶性高分子が添加されている場合にはその効果が損なわれる等の問題がある。

【0051】

上記のほか、本発明の孔版印刷用油中水型エマルジョンインキには、印刷時に印刷用紙と印刷ドラムとの分離を良くするため、或いは印刷用紙の巻き上がり防止のために油相にワックスを添加することができる。また、水相にはトリエタノールアミンや水酸化ナトリ

ウム等を添加して、水溶性高分子添加による高粘度化を更に増進させることができる。さらに、水相に防錆剤や消泡剤を添加して印刷の際に印刷機がインキによって錆びたり、インキが泡立つことを防止することができる。これらの添加剤は、孔版印刷用インキに添加されている公知品を必要に応じて添加すれば良く、その添加量は従来品の場合と同程度でよい。

【0052】

本発明のエマルジョンインキは、従来のエマルジョンインキ製造時と同様にして油相及び水相液を調整し、この両方を公知の乳化機内で乳化させてインキとすればよい。すなわち、着色剤、乳化剤及び必要に応じて添加される樹脂等の添加物を良く分散させた油相を調整し、これに防腐・防かび剤や水溶性高分子等が必要に応じて添加されている水溶液を徐々に添加して乳化すれば良い。

【実施例】

【0053】

次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0054】

(実施例 1 から 9、比較例 1)

表 1 に示される処方の方の原料を用いて孔版印刷用 W/O 型エマルジョンインキを調整した。ここで、油相に顔料を含有する W/O エマルジョンインキは、顔料、オイル、顔料分散剤を 3 本ロールで練肉することで顔料分散体の調整を行い、この顔料分散体に乳化用界面活性剤、オイルと樹脂等のワニスを加え油相とし、これに水、凍結防止剤、抗菌剤、電解質あるいは水溶性樹脂などからなる水相を加え乳化することにより孔版印刷用エマルジョンインキとした。必要に応じ体質顔料などの他の成分を加えても良い。インキの粘度は攪拌条件によっても調節可能であり、システムにあった粘度であれば良く特に規定はないが、ずり速度 20 s^{-1} のときの粘度は $3 \sim 40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

実施例 1 ～ 9、比較例 1 の処方を表 1 及び表 2 に示す。また表 1 及び表 2 に記す部は重量部である。

【0055】

実施例 1 から 9、比較例 1 で使用している材料は、顔料（カーボンブラック）が三菱化学社製の「MA-77」、顔料分散剤（アルミニウムキレート）が味の素社製の「アクトAL-M」、鉱物油（カーゴイルアークティックオイルライト、カーボイルアークティックオイル）はモービル石油社製のパラフィン系オイルであり、その他のフタロシアンブルー、植物油〔大豆油：エステル価 190、ヨウ素価 132、大豆油メチルエステル：エステル価 195、ヨウ素価 120、揮発量 4.80%、大豆油ブチルエステル：エステル価 170、ヨウ素価 100、揮発量 0.93%、トール油ブチルエステル：ヨウ素価 110、酸価 2、揮発量 0.067%、ヒマシ油：ヨウ素価 86、凝固点 -14°C 〕、ソルビタンセスキオレート、イオン交換水、エチレングリコール、硫酸マグネシウム、p-オキシ安息香酸メチルは市販品を使用した。なお、揮発量は ASTM D6419 での値である。

【0056】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
顔料	カーボンブラック	4.5 部	4.5 部	4.5 部
	フタロシアニンブルー	0.5 部	0.5 部	0.5 部
顔料分散剤	アルミニウムキレート	0.5 部	0.5 部	0.5 部
鉱物油	カーゴイルアークティック オイルライト			10.7 部
	カーゴイルアークティック オイル 1046	10.7 部	10.7 部	
植物油	大豆油メチルエステル	10.0 部		
	大豆油ブチルエステル		10.0 部	
	大豆油			10.0 部
乳化剤	ソルビタンセスキオレート	4.0 部	4.0 部	4.0 部
水	イオン交換水	58.7 部	58.7 部	58.7 部
凍結防止剤	エチレングリコール	10.0 部	10.0 部	10.0 部
電解質	硫酸マグネシウム	1.0 部	1.0 部	1.0 部
防黴剤	p-オキシ安息香酸 メチル	0.1 部	0.1 部	0.1 部

【0057】

【表 2】

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
顔料	カーボンブラック	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	フタロシアニンブルー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
顔料分散剤	アルミニウムキレート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
鉱物油	カーゴイルアークティック オイルライト			10.7				
	カーゴイルアークティック オイル 1046	10.7				10.7		9.7
植物油	大豆油メチルエステル			6.0	16.0		7.0	10.0
	大豆油イソブチルエ ステル	8.0	18.7				7.0	
	トール油ブチルエス テル					10.0	6.7	
	ヒマシ油			4.0	4.7			
	大豆油	2.0	2.0					
酸化防止剤	ブチルヒドロキシアニソ ール							1.0
乳化剤	ソルビタンセスキオレート	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
水	イオン交換水	58.7	58.7	58.7	58.7	58.7	58.7	58.7
凍結防止剤	エチレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
電解質	硫酸マグネシウム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防黴剤	p-オキシ安息香酸メ チル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

【0058】

続いて、これらエマルジョンインキの評価を行なったところ、表3及び表4に示す結果が得られた。この評価から、本発明のエマルジョンインキは孔版印刷機上で長期に放置されてもインキが固化してスクリーン目詰まりを起さないことがわかる。また、実施例4、6、8はインキ中のオイルがすべて植物油であることから、環境に配慮しており、特に実施例8はすべてが再生植物油であることから、より環境に配慮したインキであると言える。

【0059】

＜機上放置安定性＞

機上放置安定性に関して、二つの評価を行った。

(1)印刷機のドラムを60℃のオープンで1週間放置した後、再び印刷を行い、画像が全面に出ているかどうかを目視により評価し、画像復帰が早い（全面に出ている）ものを○、画像復帰が遅い（画像が出ない）ものを×とし、○△×の3段階で評価した。

(2)インキの開放放置安定性は、長時間放置の加速試験として、シャーレにインキをのせて開放状態で一週間60℃で保存し、放置前の粘度に比べて著しい粘度上昇がみられたものを×、みられないものを○とし、○△×の3段階で評価した。

【0060】

【表3】

	実施例1	実施例2	比較例1
(1)	○	○	×
(2)	○	○	×

【0061】

【表4】

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
(1)	○	○	○	○	○	○	○
(2)	○	○	○	○	○	○	○

〔画像復帰〕 ○：画像復帰早い、×：画像復帰せず

〔粘度上昇〕 ○：粘度上昇なし、×：粘度上昇あり

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 印刷機ドラム上での開放放置安定性にすぐれ、また裏移りを生じさせない孔版印刷用エマルションインキを提供する。

【解決手段】 油相 1 0 ～ 9 0 重量%及び水相 9 0 ～ 1 0 重量%によって構成される孔版印刷用W/O型エマルションインキであって、該油相中にエステル化植物油（廃食油を再生しエステル化して得られるエステル化植物油、大豆メチルエステル、大豆ブチルエステル、トール油ブチルエステル等を含む）を含有することを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 3 6 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 1 9 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂 3 番地の 1

氏 名

東北リコー株式会社